

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-321696
(P2000-321696A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------|---|
| G 0 3 C 1/015 1/035 | | G 0 3 C 1/015 1/035 | A G K H |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21) 出願番号 | 特願2000-118535 (P2000-118535) | (71) 出願人 | 590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ チェスター, ステイト ストリート343 |
| (22) 出願日 | 平成12年4月14日 (2000. 4. 14) | (72) 発明者 | トーマス ビー. プラスト アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェプスター, ヒウレゼント ビュー レ ーン 1081 |
| (31) 優先権主張番号 | 0 9 / 2 9 2 4 3 6 | (72) 発明者 | フィリップ ジェー. デール アメリカ合衆国, ニューヨーク 14613, ロチェスター, ホルムズ ストリート 47 |
| (32) 優先日 | 平成11年4月15日 (1999. 4. 15) | (74) 代理人 | 100077517 弁理士 石田 敬 (外5名) |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (U S) | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 乳剤調製方法

(57) 【要約】

【課題】 写真に有用な放射線感受性ハロゲン化銀乳剤の調製方法を提供する。

【解決手段】 ホスト高臭化物 (111) 平板状粒子乳剤析出の続きとして、選択部位高塩化物エビタキシ堆積を単一の反応容器で行う方法。分散媒体 1 L 当たり 0. 05 ~ 1. 5 A g モルを計上するホスト平板状粒子乳剤を析出させる。平板状粒子の主面でのヨウ化物を均一に分配し、粒子の表面領域のヨウ化物表面領域での銀基準で 7 モル未満の量である。エビタキシが形成されるまで、p H を 3 ~ 8 に維持する。1 ~ 40 g / A g モルのゼラチン解こう剤を乳剤に添加する。0. 03 ~ 0. 15 / L の塩化物イオンを乳剤に分散させる。エビタキシが形成されるまで、p B r を 3. 0 ~ 3. 8 に維持する。粒子表面積 1 m² 当たり 5 × 10⁻⁶ ~ 1 × 10⁻⁴ モルの濃度のヨウ化物イオンを平板状粒子の主面に均一に吸着させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 水性分散媒体及び銀量基準で50モル%超の臭化物を含むハロゲン化銀粒子を含有し、総粒子投影面積の50%超が{111}主面を有する平板状粒子によって占められている乳剤を析出させること、そして

(2) 銀量基準で50モル%超の塩化物を含むハロゲン化銀エビタキシを、前記平板状粒子のエッジのところを選択的に堆積させることを含んでなる乳剤調製方法であって、1つ反応容器中で工程(1)と(2)を行い、

(a) 工程(1)の乳剤析出が、分散媒体の銀0.05~1.5モル/Lを占め、

(b) 平板状粒子の主面のところでヨウ化物は均一に分配されており、総銀の40%を占める表面領域のヨウ化物が、当該表面領域の銀量基準で7モル%未満に達し、

(c) 工程(1)の後と、次工程(d)~(h)の乳剤のpHは、3~8に維持されており、

(d) 1~40g/Agモルの量のゼラチン解こう剤を前記乳剤に添加し、

(e) 0.03~0.15モル/Lの範囲の塩化物イオンを前記乳剤に分散し、

(f) 次工程(g)と(h)の完了をとおして、3.0~3.8の範囲のpBrに前記乳剤を制限し、

(g) 粒子表面積の1平方メートル当たり、 5×10^{-4} ~ 1×10^{-4} モルの濃度のヨウ化物イオンが、前記平板状粒子の主面に均一に吸着され、そして

(h) 前記乳剤中の総銀1モル当たり、少なくとも0.02モル/分の割合で乳剤に銀イオンを添加して、総銀の0.1~50モル%の量のハロゲン化銀エビタキシを堆積させる工程を含んでなる乳剤調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は写真及び放射線写真に有用な輻射線感受性ハロゲン化銀乳剤を調製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来技術を記載する前に、本明細書で用いる用語を次のように規定する。「等価円直径」又は「ECD」の用語は、ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積をもつ円の直径を示すのに用いる。「アスペクト比」の用語は、粒子厚み(t)に対する粒子ECDの比を表す。「平板状粒子」の用語は、残りの結晶面のどれよりも明らかに大きな2つの平行な結晶面を有し、少なくとも2のアスペクト比を有する粒子を示す。

【0003】「平板状粒子乳剤」の用語は、平板状粒子が総粒子投影面積の50%超を占める乳剤をいう。粒子及び乳剤に関して用いる「{111}平板状」の用語は、平板状粒子が{111}結晶面に平行主結晶面を有しているものを示すのに用いる。粒子及び乳剤に関して用いる「高臭化物」及び「高塩化物」の用語は、臭化物

又は塩化物が、それぞれ、総銀に対して50モル%超の濃度で存在することを表す。

【0004】二種類以上のハロゲン化物を含有するハロゲン化物粒子及び乳剤をいう場合、濃度が高くなる順にハロゲン化物を命名する。「エビタキシ」の用語は、第一の結晶格子構造が上に成長する第二の、別の(ホスト)結晶格子構造からその配向を誘導する第一の結晶格子構造を表す。「エッジ領域」の用語は、粒子のエッジの0.2μmの範囲内にあるハロゲン化銀粒子部分を示すのに用いる。「表面領域」の用語は、粒子の表面付近にある、銀量基準でハロゲン化粒子の40%部分を表す。

【0005】「堅牢」の用語は、乳剤調製における偶発的な変動にもかかわらず、乳剤がその目的とする特性に非常に近く変わらないままであることを示すのに用いる。「Pluronic 31R1」は、BASFの商標であり、次式で表される： $\text{HO} - [\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_x - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y - [\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_{x'} - \text{H}$ (ここで、 $x = 25$ 、 $x' = 25$ 及び $y = 7$ である)。リサーチディスクロージャー(Research Disclosure)は、Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley House, 12a North St., Emsworth, Hampshire PO107DQ, England によって出版されている。

【0006】Joe E. Maskasky の、「平板状粒子乳剤のエビタキシャル選択部位増感(Epitaxial Selective Site Sensitization of Tabular Grain Emulsions)」, Journal of Imaging Science, 32巻, No.4, 1988年7月/8月及びMaskaskyの米国特許第4,435,501号明細書(以下、特に断らないかぎり、集合的に単に「Maskasky」という)には、ホスト高臭化物{111}平板状粒子上に高塩化物ハロゲン化銀エビタキシの選択部位の最初の蓄積研究報告である。Maskaskyによって開示された態様の大部分では、エビタキシは選択的にホスト粒子のエッジに向けられている(ホスト平板状粒子のコーナーにのみ向けられている場合を含む)。

【0007】Maskaskyによる好ましい方法及び他の人によって採用されたその後の方法は、高臭化物{111}平板状粒子乳剤を析出させ、この乳剤を洗浄し、その後この平板状粒子の主面上に分光増感色素を吸着することを要する。適当に選択すると、その後の高塩化物ハロゲン化銀の析出時に、分光増感色素はエビタキシを平板状粒子のエッジに導入する。エビタキシが堆積した後、この乳剤は化学増感される。一般的には、イオウ及び金増感剤が用いられ、そして高温で乳剤を保持する。分光増感色素導入エビタキシの別の説明は、Daubendiek等の米国特許第5,494,789号、同5,503,971号及び同5,576,168号明細書、Deaton等の米国特許第5,582,965号明細書、Eshelman等の米国特許第5,612,175号、同5,612,176号、及び同5,614,359号明細書、並びにLevyの米国特許第5,612,177号明細書に記載されてい

る。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】エビタキシャル堆積のための部位ディレクターとして分光増感色素を用いることは、多くの欠点を有する。第一に、反応容器から移動、洗浄、そしてエビタキシャル堆積が始まる前の色素添加によって、ホスト粒子がエビタキシャル堆積前に劣化する危険を冒すことになる。第二に、エビタキシャル位置選定のために分光増感色素に頼ることは、可能な色素選択を制限する。第三に、化学増感時中に高温に加熱されるとき、分光増感色素が劣化する危険を冒すことになる。

【0009】好ましい方法ではないが、Maskaskyは、高臭化物（111）平板状粒子上への選択部位エビタキシャル堆積を、分光増感色素を用いないで達成することができることを見いだした。Maskaskyは、銀量基準で均一に分配されたヨウ化物を8モル%より多く含有するホスト平板状粒子が、分光増感色素無しに、高塩化物エビタキシを導入するのに十分なヨウ化物を含有することを見いだした。残念なことに、このことは多くの画像用途には非常に有害な表面領域ヨウ化物レベルを必要とする。エビタキシを導入する不均一なヨウ化物配置が示されているが、ホスト粒子の決められた領域にエビタキシを限定するために、ホスト粒子の表面領域の大部分は高ヨウ化物レベルを示さなければならない。

【0010】Maskaskyの特許明細書の、第65欄、例3Bには、部位ディレクターとしてヨウ化カリウムの表面処理だけを用いた、平板状粒子のコーナーに向けられた塩化銀エビタキシを有するホスト臭化物（111）平板状粒子乳剤の例が記載されている。この例では、塩化銀エビタキシは、乳剤が析出されそして洗浄された後においてのみ導入される。言い換えれば、エビタキシ堆積は、ホスト粒子析出の続きとして同じ反応容器では行われなかった。

【0011】

【課題を解決するための手段】（1）水性分散媒体及び銀量基準で50モル%超の臭化物を含むハロゲン化銀粒子を含有し、総粒子投影面積の50%超が（111）主面を有する平板状粒子によって占められている乳剤を析出させること、そして（2）銀量基準で50モル%超の塩化物を含むハロゲン化銀エビタキシを、前記平板状粒子のエッジのところを選択的に堆積させることを含んでなる乳剤調製方法であって、1つ反応容器中で工程（1）と（2）を行い、（a）工程（1）の乳剤析出が、分散媒体の銀0.05～1.5モル/Lを占め、（b）平板状粒子の主面のところでヨウ化物は均一に分配されており、総銀の40%を占める表面領域のヨウ化物が、当該表面領域の銀量基準で7モル%未満に達し、（c）工程（1）の後と、次工程（d）～（h）の乳剤のpHは、3～8に維持されており、（d）1～40g

／Agモルの量のゼラチン解とう剤を前記乳剤に添加し、（e）0.03～0.15モル/Lの範囲の塩化物イオンを前記乳剤に分散し、（f）次工程（g）と（h）の完了をとおして、3.0～3.8の範囲のpBrに前記乳剤を制限し、（g）粒子表面積の1平方メートル当たり、 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの濃度のヨウ化物イオンが、前記平板状粒子の主面に均一に吸着され、そして（h）前記乳剤中の総銀1モル当たり、少なくとも0.02モル/分の割合で乳剤に銀イオンを添加して、総銀の0.1～50モル%の量のハロゲン化銀エビタキシを堆積させる工程を含んでなる乳剤調製方法。

【0012】本発明の乳剤調製方法は、分光増感色素の添加を必要としない。このように、ハロゲン化銀固有の感度の分光領域に像様露光量を記録する用途の場合には、着色しない乳剤を調製できる。分光増感色素を本発明の乳剤に添加する場合は、その導入を化学増感が完了する後まで延期することができる。従って、分光増感色素を、化学増感時に通常遭遇する高い保持温度に曝す必要がない。

【0013】1つの反応容器内でホスト粒子調製とエビタキシャル堆積とを行うことによって、エビタキシ前にホスト粒子が劣化するのを避ける。使用した特定の工程が、予期しない優れた特性を示す放射線感光性乳剤を生じることを見いだされた。部位ディレクターとして分光増感色素を用いる場合よりも色素減感レベルが低いことがわかった。さらに、顕微鏡粒子検査によって、エッジエビタキシに近接する高レベルの結晶格子転位が見られた。エッジ転位は、高臭化物（111）平板状粒子乳剤の画像形成感度を高めることが認められている（例えば、Black等の米国特許第5,709,988号明細書を参照されたい）。最後に、本発明の方法によって生成された乳剤は、特に、乳剤増感における偶発的な変動を受けた場合にも、堅牢であることがわかった。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、高臭化物（111）平板状粒子ホスト乳剤の反応容器での析出に始まり、さらに同一容器内で平板状粒子のエッジのところを高塩化物ハロゲン化銀エビタキシを堆積させる乳剤の調製方法に向けられている。エビタキシャル堆積は分光増感色素無しに生じる。

【0015】通常のバッチ式のシングルジェット又はダブルジェット析出技法を用いて、ホスト粒子平板状粒子乳剤を析出させることができる。このホスト粒子乳剤は、高臭化物（111）平板状粒子含有し、ハロゲン化銀エビタキシのホスト粒子の役割を果たす。本発明の好ましい形態では、ホスト粒子を通常の臭化銀（111）平板状粒子乳剤によって用意することができる。エビタキシが無いカメラ感度乳剤は、感度増加のために高臭化物粒子内のヨウ化物に普通は頼っているのに対して、粒子増感におけるエビタキシの役割は、画像形成感度を増

加させるためにヨウ化物を用いる必要性を除くことができることである。ヨウ化物を減らすか又は無くすと現像速度が速くなる。

【0016】ホスト平板状粒子内のヨウ化物は、青光吸収の増加及び／又はインターイメージ効果の増強に有用となることできる。ヨウ化物をホスト粒子に導入すると、それは平板状粒子の主面全体に均一に分配される。さらに、ヨウ化物は粒子の表面領域内（即ち、粒子を形成する総銀の40%を占める表面付近にある粒子部分内）では7モル%未満に制限される。粒子の内部は、都合のよい通常の濃度のヨウ化物（最高で、銀量基準で一般的に40モル%であるヨウ化物の飽和限界まで）を含

有することができる。ヨウ化物をほとんど含有しないか、全く含有しない平板状粒子コアを形成し、その後、表面領域を堆積する前に、高ヨウ化物シェルを堆積させることが有利であることが多い。この形態では、最も高いヨウ化物濃度が、埋め込みシェル又はサブ表面シェルとしてホスト粒子内に出現する。多くの場合、ホスト平板状粒子の全体的なヨウ化物濃度は20モル%未満、典型的には10モル%未満である。

【0017】臭化銀及びヨウ臭化銀ホスト平板状粒子に加えて、ホスト平板状粒子に塩化物を導入することも可能である。塩化銀濃度は好ましくは、総銀に対して30モル%未満、最適には10モル%未満に限定される。塩化銀、ヨウ塩化銀及び塩ヨウ臭化銀ホスト平板状粒子が考えられる。

【0018】ホスト高臭化物{111}平板状粒子乳剤を、上述の記載を満たすハロゲン化物を利用するために使用する又は改良した通常の技法によって、析出させることができる。代表的な技法には、以下の特許文献リストに記載されているものが含まれる：

【0019】[特許文献リストHT] 米国特許第4, 414, 310号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 425, 426号明細書(Abbott等)、米国特許第4, 434, 226号明細書(Wilqus等)、米国特許第4, 439, 520号明細書(Kofron等)、米国特許第4, 504, 570号明細書(Evans等)、米国特許第4, 647, 528号明細書(Yamada等)、米国特許第4, 672, 027号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 693, 964号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 665, 012号明細書(Sugimoto等)、米国特許第4, 672, 027号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 679, 745号明細書(Yamada等)、米国特許第4, 693, 964号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 713, 320号明細書(Maskasky)、米国特許第4, 722, 888号明細書(Nottorf)、米国特許第4, 755, 456号明細書(Sugimoto)、米国特許第4, 775, 617号明細書(Coda)、米国特許第4, 797, 354号明細書(Saitou等)、米国特許第4, 801, 522号明細書(Ellis

)、米国特許第4, 806, 461号明細書(Ikeda等)、米国特許第4, 835, 095号明細書(Ohashi等)、米国特許第4, 835, 322号明細書(Makino等)、米国特許第4, 914, 014号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 962, 015号明細書(Aida等)、米国特許第4, 985, 350号明細書(Ikeda等)、米国特許第5, 147, 771号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 147, 772号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 147, 773号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 171, 659号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 210, 013号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 250, 403号明細書(Antoniades等)、米国特許第5, 272, 048号明細書(Kim等)、米国特許第5, 310, 644号明細書(Delton)、米国特許第5, 314, 793号明細書(Chang等)、米国特許第5, 334, 469号明細書(Sutton等)、米国特許第5, 334, 495号明細書(Black等)、米国特許第5, 358, 840号明細書(Chaffee等)、米国特許第5, 372, 927号明細書(Delton)、米国特許第5, 604, 085号(Maskasky)、米国特許第5, 604, 086号(Reed等)、米国特許第5, 620, 840号(Maskasky)、米国特許第5, 667, 955号(Maskasky)、米国特許第5, 691, 131号(Maskasky)、米国特許第5, 693, 459号(Maskasky)、米国特許第5, 723, 278号(Jagannathan等)、米国特許第5, 733, 718号(Maskasky)、米国特許第5, 736, 312号(Jagannathan等)、米国特許第5, 750, 326号(Antoniades等)、米国特許第5, 763, 151(Brust)、及び米国特許第5, 792, 602号(Maskasky等)。

【0020】考えられる高臭化物{111}平板状粒子乳剤は、{111}平板状粒子が総粒子投影面積の50%超、好ましくは70%超、最適には90%超を占める乳剤である。{111}平板状粒子が総粒子投影面積の実質的に全部(>97%)を占める高臭化物乳剤が、上記の特許文献リストHTに開示されており、これらが特に考えられる。この{111}平板状粒子は、好ましくは0.3 μ m未満、最も好ましくは0.2 μ m未満の平均厚を有する。0.07 μ m未満の厚みを有する平板状粒子が、総粒子投影面積の50%超を占める極薄型平板状粒子乳剤を用いることも特に考えられる。

【0021】青記録層ユニットにおける潜像形成を平板状粒子に頼る場合、平板状粒子は上述の厚み特性を有してもよい。しかし、粒子内の青光の吸収（即ち、固有の吸収）によって感度を高めるためには、最大0.50 μ mの厚みを有する平板状粒子が青記録層ユニットの総粒子投影面積の少なくとも50%を占めてもよいことがわかっている。

【0022】高臭化物{111}平板状粒子が、少なく

とも5、好ましくは8を超える平均アスペクト比を有するのが好ましい。平均アスペクト比は最大100、さらにはそれ以上の範囲になることができるが、典型的には、12～60の範囲である。潜像形成乳剤の平均ECDは一般的に10μm未満であり、低レベルの粒状度を維持するためには6μm未満の平均ECDが特に好ましい。

【0023】ホスト乳剤の粒子を水と解こう剤を含有する水性分散媒体中で析出させる。典型的な解こう剤濃度は、反応容器の乳剤の総質量に対して0.2～10%である。ホスト乳剤粒子の析出に通常の親水性コロイド解こう剤を用いることができる。ゼラチン解こう剤（即ち、ゼラチン及びゼラチン誘導体解こう剤）が好ましい。アセチル化及びフタル化ゼラチンが通常用いられるゼラチン誘導体である。乳剤解こう剤はリサーチディスクロージャー、389巻、1996年9月、アイテム38957、11、「ベヒクル、ベヒクル増量剤、ベヒクル状添加物及びベヒクル関連添加物」、A、「ゼラチン及び親水性コロイド解こう剤」に要約されている。

【0024】カチオン性デンプンを高臭化物（111）平板状粒子乳剤の解こう剤として用いることも考えられる。高臭化物（111）平板状粒子乳剤の解こう剤としてカチオン性デンプンを用いることは、Maskaskyの米国特許第5,604,085号、同5,620,840号、同5,667,955号、同5,691,131号、及び同5,733,718号明細書に教示されている。酸化されたカチオン性デンプンは、ゼラチン解こう剤よりも低い粘度を示すので有利である。このことは混合を容易にする。

【0025】本発明の方法に従ってエビタキシナル堆積を行うために、析出終了時の反応容器内の銀レベルは、分散媒体の銀0.05（好ましくは、0.1）～1.5モル/Lを占めることを企図する。圧倒的多数の乳剤析出がこの範囲の銀濃度を有する乳剤を生成するので、ホスト粒子乳剤の調整は通常必要とされない。析出した後に調整工程を追加するよりも、ホスト粒子乳剤の析出が起きている間に、銀濃度を指定した範囲内に調整することが好ましい。

【0026】高塩化物ハロゲン化銀エビタキシナル堆積をホスト乳剤粒子上に導入する工程は、pH3～8、好ましくはpH5～6に保持されたホスト粒子乳剤を用いて行われる。pH8はアルカリ側によった中性状態であるが、このpHではアンモニウムイオンにアンモニア（強力な粒子解こう剤）を放出させる程には高くない。

【0027】高塩化物ハロゲン化銀エビタキシナル堆積を導入する工程は通常のいずれのハロゲン化銀析出温度でも行うことができる。都合のよい好ましい範囲は、20～60℃である。上記の銀濃度、温度及びpH範囲内のホスト粒子乳剤に関して、1（好ましくは5）～40（好ましくは20）g/Agモルの量のゼラチン解こう剤を

加える。ゼラチンは好ましくは測定可能なレベルのメチオニン、最も好ましくは、1g当たり少なくとも12（最適には、少なくとも30）マイクロモルのメチオニン含有する。測定不可能な低レベルのメチオニン含有するいわゆる「酸化された」ゼラチンは、メチオニン含有ゼラチン解こう剤よりも大きく劣った解こう能力を示す（Maskaskyの米国特許第4,713,320号明細書を参照されたい）。

【0028】高レベルの解こう作用を確実にする目的のために、ゼラチン解こう剤を追加する。もちろん、析出される際に解こう剤は乳剤中に存在するが、これらは劣った解こう剤となる場合がある。さらに、高温で長時間にわたる析出では、析出時に存在する解こう剤の効率は悪くなる。

【0029】ゼラチン解こう剤を添加した後、塩化物イオンをホスト粒子乳剤に加える。反応容器内の塩化物イオン濃度は、乳剤1リットル当たり0.03～0.15モルの範囲となることが考えられる。塩化物イオンを可溶性塩、例えば、アルカリ、アルカリ土類又はアンモニウム塩化物の水溶液の形態で加えることができる。混合することによって、塩化物イオンは水性媒体中に均一に分配される。

【0030】次に、反応容器内の水性媒体中の臭化物イオン濃度を、高臭化物（111）平板状粒子乳剤析出の場合に用いられる濃度よりも上のレベルに高める。これにより、分散媒体中の理論量過剰の臭化物イオンを減らす。pBrを3.0～3.8の範囲に調整することが考えられる。

【0031】ホスト粒子のエッジに限定されたエビタキシナルのホスト平板状粒子を調製するために、粒子表面積1m²当たり5×10⁻⁸～1×10⁻⁴モル（好ましくは、1×10⁻⁸～3×10⁻⁸モル）の濃度のヨウ化物イオンを、反応容器の分散媒体内に与える。このヨウ化物イオンは高臭化物（111）平板状粒子の主面に均一に吸着される。ヨウ化物イオンを均一に吸着させるには、吸着が起きる前に分散媒体内にヨウ化物イオンを均一に分配させる注意が必要である。これには反応容器内の分散媒体を攪拌する必要がある。急速攪拌を用いて、可溶性塩、例えば、アルカリ、アルカリ土類又はアンモニウムヨウ化物の形態のヨウ化物イオンを、分散媒体に添加することができる。これらの塩類は直ぐに溶解してヨウ化物イオンを放出する。上述の塩化物の添加と異なり、放出されたヨウ化物イオンは分散媒体内の粒子表面にすぐ吸着される。

【0032】反応容器内の均一なヨウ化物イオン分配、従って、高臭化物（111）平板状粒子の主面上の均一な吸着を確実にするためには、ヨウ化物イオン源物質が均一に分配された後、反応容器内にヨウ化物イオンを生成させてもよいことがわかる。Jagannathan等の米国特許第5,736,312号明細書には、ヨウ素酸塩（I

O, -)からのヨウ化物イオンの放出が教示されている。Maskaskyの米国特許第5, 858, 638号明細書には、ヨウ素(I₂)からのヨウ化物イオンの放出が教示されている。Takeda等の米国特許第5, 389, 508号明細書には、次式の化合物の形態でヨウ化物を反応容器に導入することが教示されている。(I) R-I (式中、Rは塩基又はヨウ化物イオン放出剤として作用する親核性剤、例えば、亜硫酸塩と反応してヨウ化物イオンを放出する、一価の有機性残基を表す)。

【0033】ホスト平板状粒子の主面へのヨウ化物吸着の後、乳剤の総銀量の1モル当たり少なくとも0.02 (好ましくは、0.04)モル/分の割合で乳剤に銀イオンを添加して、選択的に平板状粒子のエッジに高塩化物ハロゲン化銀エビタキシを堆積させる。特に好ましい形態では、このエビタキシを粒子のコーナーのところのエッジ部分に限定する。六方主面を有する高臭化物{111}平板状粒子を含有するホスト粒子乳剤では、高塩化物エビタキシを粒子の1~6個のコーナーに向けることができるが、平均して、一般的に2~5個のコーナーエビタキシ部位がホスト粒子に存在する。銀イオン添加の最大速度は、導入を行うための入手可能な装置によってのみ制限される。入手可能な装置ができるのであれば、いわゆる「ダンプ」添加(即ち、ほとんど瞬間的な添加速度)が考えられる。

【0034】一般的には、銀イオンを硝酸銀溶液として反応容器に導入する。総銀の少なくとも0.1モル%の量の銀イオンが考えられる。導入した銀は、高塩化物ハロゲン化銀エビタキシとして全てホスト粒子上に堆積する。銀導入と生じるエビタキシは総銀の最大50モル%の範囲になることができるが、好ましくは総銀の25モル%以下に限定される。銀導入と生じるエビタキシの最適範囲は、総銀の3~5モル%である。

【0035】導入する銀イオンのレベルが低いところでは、分散媒体内に前もって分配されている塩化物イオンがこの銀イオンと反応してエビタキシを形成する。導入する銀イオンのレベルが高いところでは、上述したような水性塩溶液の別個のジェットを介して塩化物イオンを同時に導入してもよい。前もって導入されている塩化物イオン全部と反応するのに要する過剰の銀を、塩化銀リップマン乳剤の形態で加えてもよい。平均粒径0.3μm未満のAgClが考えられる。微粒子の形態で塩化物イオンを添加する場合、解凍剤と一緒に混合すると均一に塩化物が分散媒体内に分配される。

【0036】銀イオンを塩化物イオンだけと一緒に導入して高塩化物ハロゲン化銀エビタキシを堆積を形成する場合、高塩化物ハロゲン化銀エビタキシは、エビタキシの銀量基準で90モル%超の塩化物を含有し、導入された少量のヨウ化物及び/又は臭化物イオンも反応容器内に存在する。全ての場合において、エビタキシを堆積の塩化物濃度は、エビタキシの銀量基準で50モル%

を超えるようになることが考えられる。

【0037】析出プロセス中何時でも粒子にドーバントを導入することができる。ホスト乳剤として有用な高臭化物{111}平板状粒子乳剤を開示する上述の特許明細書には、これらの粒子に配置することができる通常のドーバント選定が開示されている。あるいは、高塩化物ハロゲン化銀エビタキシ内に1種以上のドーバントを配置することもできる。高塩化物ハロゲン化銀エビタキシ内の写真に有用なドーバントの位置は、01m等の米国特許第5, 503, 970号明細書に記載されている。高塩化物ハロゲン化銀エビタキシにドーバントを導入する簡単で且つ一般的な方法は、塩化銀リップマン粒子中にドーバントを組み込むことである。ドーバントを組み合わせると、各粒子内のドーバントの空間的な分離を維持することによって性能の向上が実現されることが多い。ホスト粒子に1種以上のドーバントを配置し、そして高塩化物ハロゲン化銀エビタキシにも1種以上のドーバントを配置することが考えられる。また、1種以上のドーバントをホスト粒子内で間隔を空けて配置することによって、ホスト粒子内のドーバントを離すことも考えられる。

【0038】エビタキシをホスト粒子上に堆積した後、都合のよい通常様式の写真要素又は放射線写真要素の用途のために、この乳剤をさらに調製することができる。通常、乳剤は析出プロセスの最後のところで反応容器から取り出され、洗浄される。本発明のプロセスでは、エビタキシが堆積された後洗浄する。乳剤洗浄技法は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、III、「乳剤洗浄」に記載されている。あるいは、可溶性塩類を、それが反応容器内に生成されたときに乳剤から取り除いてもよい。例えば、Mignotの米国特許第4, 334, 012号明細書には、析出時の限外濾過技法が教示されている。

【0039】高塩化物ハロゲン化銀エビタキシ追加は単独で、生じた平板状粒子乳剤の感度を大きく増加する。しかし、このハロゲン化銀エビタキシを、次の通常の化学増感及び分光増感と組み合わせると最大感度が実現される。銀塩エビタキシを有する高臭化物{111}平板状粒子乳剤を、リサーチディスクロージャー、389巻、1996年9月、アイテム38957、IV、「化学増感」に記載されているように化学増感するのが好ましい。ミドルカルコゲン(即ち、イオウ、セレン及びテルル)並びに貴金属(例えば、金)化学増感が好ましい。Kofron等の米国特許第4, 439, 520号明細書に記載されている増感が特に好ましい。

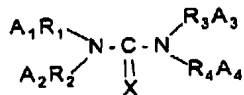
【0040】化学増感する特に好ましい方法は、ミドルカルコゲン(一般的に、イオウ)と組み合わせたイオウ含有熱成剤と貴金属(一般的に、金)化学増感剤との組み合わせを用いる。考えられるイオウ含有熱成剤には、Mc Brideの米国特許第3, 271, 157号明細書、Jones

sの米国特許第3,574,628号明細書及びRosencrants等の米国特許第3,737,313号明細書に具体的に記載されている様なチオエーテルが含まれる。好ましいイオウ含有増感剤は、Nietz等の米国特許第2,222,264号明細書、Lowe等の米国特許第2,448,534号明細書及びIllingsworthの米国特許第3,320,069号明細書に具体的に記載されているチオシアネート類である。好ましいクラスのミドルカルコゲン増感剤は、Herz等の米国特許第4,749,646号及び同4,810,626号明細書に開示されたタイプのテトラ置換されたミドルカルコゲン尿素である。好ましい化合物には、次式で表されるものが含まれる：

【0041】

【化1】

(II)



(式中、Xはイオウ、セレンもしくはテルルであり；R*20

(III) $AuL_2 \cdot X^-$ 又は

(式中、Lはメソイオン化合物であり；Xはアニオンであり；そして L^+ はルイス酸供与体である)。

【0044】本発明の乳剤は、エビタキシを有する通常の高臭化物(111)平板状粒子乳剤よりも分光増感色素によって減感を受けることが少ないことが見いだされた。乳剤をハロゲン化銀の固有感度のその分光領域外の光、例えば、緑又は赤光に対して暴露しようとする場合、分光増感色素無しに緑光又は赤光に露光すると、この乳剤は測定可能な感度をほとんど又は全く示さない。粒子表面に緑又は赤光吸収性分光増感色素を吸着させると、この分光領域の乳剤の感度が劇的に増加する。しかし、このことは色素がこの乳剤を減感しなかったことを意味するものではない。分光増感色素を有しても有していなくても固有の感度の分光領域(例えば、近紫外)の乳剤感度を比較すると、この乳剤の固有感度は分光増感色素を添加することにより低下していることが多い。この固有感度の低下は、分光増感の分光領域における潜在的に利用可能な感度増加の全てが達成されていないことも示している。驚くことに、本発明の乳剤は固有の感度と分光増感の分光領域の双方において、より低い色素減感とより高い感度を示す。

【0045】本発明の実施では、分光増感は化学増感の後に行われるのが好ましい。ハロゲン化銀エビタキシの形成が完了する前の分光増感は考えられない。有用な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、V、「分光増感及び減感」、A、「増感色素」に記載されている。

【0046】上述した特徴以外に、本発明の方法によって調製される乳剤は、都合のよい従来の形態を取ること

*₁、R₂、R₃及びR₄の各々は独立してアルキレン、シクロアルキレン、アルカリーレン、アラルキレン又は複素環式アリーレン基を表すか、結合する窒素原子と一緒にあって、R₁とR₂又はR₃とR₄は、5～7員複素環を完成することができ；そしてA₁、A₂、A₃及びA₄の各々は独立して水素又は酸基を含んでなる基を表すことができるが、A₁R₁～A₄R₄の少なくとも一つは、炭素数1～6の炭素鎖を介して尿素の窒素に結合される酸基を含有する)。

【0042】Xは、好ましくはイオウであり、A₁R₁～A₄R₄は、好ましくはメチル又はカルボキシメチル(但し、カルボキシ基は酸形態でも塩形態でもよい)である。特に好ましいテトラ置換されたチオ尿素増感剤は、1,3-ジカルボキシメチル-1,3-ジメチルチオ尿素である。

【0043】好ましい金増感剤は、Deatonの米国特許第5,049,485号明細書に開示されている金(I)化合物である。これらの化合物には、下式で表される化合物が含まれる：

$AuL(L^+)^+X^-$

ができ、現像可能な潜像を形成する用途の写真及び放射線写真要素に導入することができる。前述の特許文献リストHTに引用した特許明細書は全て、本発明の乳剤及びその用途に適合する乳剤及び画像形成要素特徴を開示する。他の通常の画像形成要素の特徴(添加物及び支持体要素を含む)並びに通常の露光及び処理は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957に記載されている。

【0047】

【実施例】比較例A1

この比較例は、Maskaskyの米国特許第4,435,501号明細書、例3Bに記載されている手順を繰り返した。ホスト粒子が析出されそして洗浄された後、有機部位ディレクターを用いずに、エビタキシャル堆積を析出させた。

【0048】ホスト臭化銀(111)平板状粒子乳剤の調製：6Lの反応容器を、水1958.9g、アルカリ処理ゼラチン30.0g(1.5質量%)、臭化ナトリウム15.02g(0.073モル/L)からなる水溶液で充たした。80℃で十分に攪拌しながら、0.05M硝酸銀を48.5mL/分で添加し、0.3M臭化ナトリウム溶液を用いて臭化物過剰に一定に維持した。そして0.05M硝酸銀溶液を4分かけて48.5mL/分から145.5mL/分に直線的に増加する流量で加え、3.0M臭化ナトリウム溶液を用いて臭化物過剰に一定に維持した。

【0049】その後1.5M硝酸銀溶液を25分かけて7mL/分から100mL/分に直線的に増加する流量で加え、1.5M臭化ナトリウム溶液を用いて臭化物過

剰に一定に維持した。その後1.5M硝酸銀溶液を100mL/分で6.8分間加え、1.5M臭化ナトリウム溶液を用いて過剰の臭化物レベルを一定に維持した。フタル化ゼラチン212gを加え、この乳剤を40℃まで冷却し、YutzyとRussellの米国特許第2,614,929号明細書の凝集プロセスで洗浄した。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD3.77μm及び平均粒子厚0.105μmを有した。

【0050】エビタキシャル堆積を次のように析出させた：上述の平板状粒子4モルを十分に攪拌しながら40℃で溶解した。その後、0.04Mヨウ化カリウム溶液を5mL/分で10分間添加した。この乳剤のサンプルを0.04モル採り、5000rpmで10分間遠心分離した。上澄みを除去し、この乳剤を0.0185M塩化ナトリウム溶液に再分散させた。40℃で十分に攪拌しながら、0.5M硝酸銀溶液及び0.55M塩化ナトリウム溶液を、5mL/分で4分間ダブルジェットで添加した。

【0051】得られた乳剤は、4つ以上の粒子コーナーにエビタキシャル堆積を有する粒子42%を有する平板状粒子を含んでなっていた。総粒子集団の30%は6つの粒子コーナーにエビタキシを有していた。ほとんどのエビタキシ接合部において少なくとも1つの転位が認識できた。

【0052】比較例A2

この比較例は、ホスト臭化銀(111)平板状粒子乳剤を、通常の限外濾過法を用いて洗浄した同様の平均粒径の単分散平板状乳剤と置き換えた以外は、Maskaskyの米国特許第4,435,501号明細書、例3Bに記載されている手順を繰り返した。

【0053】ホスト臭化銀(111)平板状乳剤の調製：18Lの反応容器を、水4460.4g、アルカリ処理低メチオニンゼラチン2.52g(0.56g/L)、臭化ナトリウム5.56g(1.235g/L)、Pluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液1.56g、及び4.0M硝酸17.7gからなる水溶液で充たした。45℃で十分に攪拌しながら、0.35M硝酸銀溶液を1分かけて35.0mL添加し、次いで1分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウムを1分かけて28.0mL添加した。その後、温度を9分かけて60℃に上げた。この温度上昇の8分後、3.74M硫酸アンモニウム溶液を49.21g加えた。温度上昇が完了したところで、2.5M水酸化ナトリウム125.04gを加え、この溶液を9分間保持した。保持後、アルカリ処理低メチオニンゼラチン150.0g、クエン酸30.26g、2.5M水酸化ナトリウム87.68g、及びPluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.26gからなる1.5L溶液を加え、3分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウム61.6mLを2.67分かけて加え、そ

の後0.5分間保持した。

【0054】その後0.35M硝酸銀溶液を10.4分かけて14.5mL/分から60mL/分に直線的に増加する流量で加えた。その後1分間保持した。その後0.35M硝酸銀溶液の直線的増加流量を15.8分かけて60.0mL/分から85.0mL/分に継続し、3.0M臭化ナトリウム溶液を約7.8~11.0mL/分加えて、一定の過剰のハロゲン化物レベルに維持した。その後3.0M臭化ナトリウム溶液を13.9mL/分で2分間加え過剰のハロゲン化物レベルに調節した。その後、3.0M硝酸銀溶液を71.24分かけて9.9mL/分から54.0mL/分に直線的に増加する流量で加え、同時に3.0M臭化ナトリウム溶液を約10.6mLから55.9mL/分に上げて、過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、3.0M硝酸銀添加を54.0mL/分で13.72分間継続し、3.0M臭化ナトリウムを添加して過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、20分かけて温度を40℃まで上げた。この乳剤を洗浄し限外濾過で濃縮した。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD4.4μm及び平均粒子厚0.10μmを有した。

【0055】エビタキシャル堆積を次のように析出させた：上述の平板状粒子0.4モルを十分に攪拌しながら40℃で溶解した。その後、0.04Mヨウ化カリウム溶液を5mL/分で10分間添加した。この乳剤のサンプルを0.04モル採り、5000rpmで10分間遠心分離した。上澄みを除去し、この乳剤を0.0185M塩化ナトリウム溶液に再分散させた。40℃で十分に攪拌しながら、0.5M硝酸銀溶液及び0.55M塩化ナトリウム溶液を、5mL/分で4分間ダブルジェットで添加した。得られた乳剤は高臭化物(111)平板状粒子を含んでなっていた。粒子の約3%は、4つ以上の粒子コーナーにエビタキシャル堆積を有し、6つのコーナー全部にエビタキシ堆積を有していたのは僅か1%であった。

【0056】比較例A3

この例は、単分散平板状乳剤を洗浄し、そしてYutzyとRussellの米国特許第2,614,929号明細書の手順に従って濃縮した。ホスト臭化銀(111)平板状粒子乳剤を、通常の限外濾過法を用いて洗浄した同様の平均粒径の単分散平板状乳剤と置き換えた以外は、Maskaskyの米国特許第4,435,501号明細書、例3Bに記載されている手順を繰り返した。しかし、ホスト析出と洗浄プロセスの後には、有機部位ディレクターを用いずに、エビタキシャル堆積を析出させた。

【0057】析出の最後にフタル化ゼラチン676gを加えた以外はこの乳剤を比較例A1と同じように調整し、一連のpH調節と再分散を行って硝酸塩を除去し、YutzyとRussellの米国特許第2,614,929号明

細書に記載されているようにこの乳剤を濃縮した。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD 4.7 μm 及び平均粒子厚0.097 μm を有した。得られた乳剤は、臭化銀(111)平板状粒子を含んでなっていた。平板状粒子の67%は、4つ以上の粒子コーナーにエビタキシャル堆積を有していた。総粒子集団の37%は6つ以上の粒子コーナーにエビタキシを有していた。透過電子顕微鏡によると、ほとんどのエビタキシ接合部は1つ以上の認識できる転位を有していた。

【0058】比較例B

この例は、通常の析出の後、部位ディレクターとして分光増感色素を用いる分光化学増感時にエビタキシャル堆積を析出させた。

【0059】十分に攪拌している反応容器を、アルカリ処理低メチオンゼラチン0.5g、臭化ナトリウム0.6267g/L、及びPluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.032g/Lを含有する水溶液で充たした。温度を30℃に調節し、4.0M硝酸を用いてpHを1.80に調節した。その後、0.5M硝酸銀溶液と0.54M臭化ナトリウム溶液を、総銀量の0.08%を占める、モル添加流量で1分間同時に加えた。その後、1.0M臭化ナトリウムを添加し、0.022モル/Lだけハロゲン化物を過剰に高めた。その後温度を15分かけて60℃に上げた。この溶液を9分間保持した。アルカリ処理低メチオンゼラチン66.7g/Lを加えて、28.4%容量を増加し、2.5M水酸化ナトリウム溶液でpHを5.5に調節した。

【0060】0.5M硝酸銀及び0.54M臭化ナトリウムの溶液を、核生成流量の9.4%で20分間添加し、総銀量の更なる1.5%を加えた。臭化物塩溶液を変えて一定の過剰のハロゲン化物を維持した。2.75M硝酸銀溶液及び2.79M臭化ナトリウムと0.279M塩化ナトリウムを含有する塩溶液を、総銀量のさらなる35%を占める直線的に増加させた流量で添加した。そして、これらの溶液をさらに31分間一定流量で添加し、析出を完了した。再度臭化物塩溶液を一定の過剰のハロゲン化物レベルを維持するように変えた。この乳剤を洗浄し、限外濾過で濃縮し、そして追加の骨ゼラチンを40g/モルの濃度まで加えた。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は電子顕微鏡の画像分析による平均粒子ECD 3.7 μm 及び比表面積測定から決定した平均粒子厚0.08 μm を有した。

【0061】エビタキシャル堆積を次のように析出させた：上述の乳剤の試料0.15モルを40℃で十分に攪拌した反応容器に加えた。0.05M硝酸銀溶液を用いて乳剤のpBrを4.05に調節した。2.66mLの3.764M塩化ナトリウムを加え、次いでヨウ化銀リップマン乳剤0.0064モルを加えた。その後0.5M硝酸銀と0.5M臭化ナトリウムの釣り合いをとった

モル添加を行い、銀量の更なる0.0025Mを加えた。そして予備混合した6%骨ゼラチンを含有するゼラチン分散物として、0.585ミリモルの赤光吸収性色素A[アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンヒドロキシド]と、0.146ミリモルの赤光吸収性増感色素B[アンヒドロ-9-5',6'-ジメトキシ-5-フェニル-3'-(3-スルホプロピル)-3-(3-スルホプロピル)オキシチアカルボシアニンヒドロキシド]を添加した。この後20分間保持した。そして反応容器に2.23mLの3.764M塩化ナトリウム、23.14mLの0.5M臭化ナトリウム及び1mg/Lのカリウムヘキサシアノルテネート7.44mLを加えた。そしてさらにヨウ化銀リップマン粒子0.8モルを加え、次いで1.67分かけて0.5Mの硝酸銀を38.4mL加えた。

【0062】平板状粒子の少なくとも75%がそのコーナーに4つ以上エビタキシャル堆積を有する臭化銀(111)平板状粒子乳剤が提供されたが、エビタキシとホスト粒子の接合部での転位は、エビタキシャル接合の僅か約4%しか見られなかった。

【0063】例C

この例は、粒子コーナーへの非常に均一な塩臭化銀エビタキシャル堆積を導入する0.75モル%のヨウ化物を添加した大型低分散度臭化銀(111)平板状粒子の析出を具体的に説明する。エビタキシャル堆積は洗浄又は増感プロセスの前に、有機部位ディレクターを用いないで、正常な析出中に行われる。

【0064】18Lの反応容器を、水4460.4g、アルカリ処理低メチオンゼラチン2.52g(0.56g/L)、臭化ナトリウム5.56g(1.235g/L)、Pluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液1.56g、及び4.0M硝酸17.7gからなる水溶液で充たした。45℃で十分に攪拌しながら、0.35M硝酸銀溶液を1分かけて35.0mL添加し、次いで1分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウムを1分かけて28.0mL添加した。その後、温度を9分かけて60℃に上げた。この温度上昇の8分後、3.74M硫酸アンモニウム溶液を49.21g加えた。温度上昇が完了したところで、2.5M水酸化ナトリウム125.04gを加え、この溶液を9分間保持した。保持後、アルカリ処理低メチオンゼラチン150.0g、クエン酸30.26g、2.5M水酸化ナトリウム87.68g、及びPluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.26gからなる1.5L溶液を加え、3分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウム61.6mLを2.67分かけて加え、その後0.5分間保持した。

【0065】その後0.35M硝酸銀溶液を10.4分かけて14.5mL/分から60mL/分に直線的に増

10

20

30

40

50

加する流量で加えた。その後1分間保持した。その後0.35M硝酸銀溶液の直線的増加流量を15.8分かけて60.0mL/分から85.0mL/分に継続し、3.0M臭化ナトリウム溶液を約7.8~11.0mL/分加えて、一定の過剰のハロゲン化物レベルに維持した。その後3.0M臭化ナトリウム溶液を13.9mL/分で2分間加え過剰のハロゲン化物レベルに調節した。その後、3.0M硝酸銀溶液を71.24分かけて9.9mL/分から54.0mL/分に直線的に増加する流量で加え、同時に3.0M臭化ナトリウム溶液を約10.6mLから55.9mL/分に上げて、過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、3.0M硝酸銀添加を64.0mL/分で13.72分間継続し、3.0M臭化ナトリウムを添加して過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、10分保持し、ゼラチン35%を含有する水溶液272.7g加えて分散させた。

【0066】その後、20分かけて温度を40℃まで上げ、次いで3.674M塩化ナトリウム溶液364.2*

表1

| 例 | 粒径及び厚み | 洗浄方法 | 4つ以上エビタキシを有する粒子の割合(%) | 6つエビタキシを有する粒子の割合(%) |
|--------|-------------|------|-----------------------|---------------------|
| A1(比較) | 3.8×0.1 μm | Iso | 42 | 30 |
| A2(比較) | 4.4×0.1 μm | UP | 3 | 1 |
| A3(比較) | 4.7×0.1 μm | Iso | 67 | 37 |
| C(本発明) | 4.2×0.11 μm | UP | 84 | 69 |

Iso - Yutzy と Russell の米国特許第2,614,929号明細書記載の洗浄方法

UP - 限外ろ過を用いる洗浄

【0069】例D

この例は、粒子コーナーへの非常に均一な高塩化物エビタキシアル堆積を導入する銀量基準で0.75モル%のヨウ化物を添加した中型低分散度臭化銀(111)平板状粒子の析出を具体的に説明する。エビタキシアル堆積は洗浄又は増感プロセスの前に、有機部位ディレクターを用いなくて、正常な析出中に行われる。

【0070】18Lの反応容器を、水4458.9g、アルカリ処理低メチオンゼラチン4.50g(1.0g/L)、臭化ナトリウム5.56g(1.235g/L)、Pluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液1.56g(核生成において用いる総銀量に対して61.9質量%)、及び4.0M硝酸18.5gからなる水溶液で充たした。45℃で十分に攪拌しながら、0.50M硝酸銀溶液を1分かけて35.0mL(硝酸銀5.53g)添加し、次いで1分間保持した。保持後、3.5M臭化ナトリウムを1分かけて25.5mL(臭化ナトリウム9.18g)添加し、再度1分間保持した。その後、温度を9分かけて60℃に上げた。この温度上昇の7分後、3.74M硫酸アンモニウム溶

* 9gを1分間保持している間に添加した。そして3.0M硝酸銀を40mL/分で3分間添加し、次に0.26Mヨウ化カリウム溶液を33.5mL/分で10分間添加した。3.5g/Lのカリウムヘキサシアノルテネート溶液24.45gを1分かけて加えた。その後1分かけて3.0Mの硝酸銀を233.3mL加えた。そして追加の塩化ナトリウムを添加し、この乳剤を洗浄して限外濾過で濃縮し、その後保存のために骨ゼラチン222gを添加した。

【0067】得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD4.15μm及び平均粒子厚0.114μmを有した。平板上粒子集団の合計で84%が粒子コーナー上に4つ以上の高塩化物エビタキシを示す。平板状粒子集団全体の約70%が、粒子当たり6つのエビタキシアル堆積を示した。エビタキシアル接合部の約60%に1つ以上の転位が見られた。

【0068】粒子特性を表1に示す。

【表1】

液を49.13g加えた。温度上昇が完了したところで、2.5M水酸化ナトリウム125.2gを加え、この溶液を9分間保持した。保持後、アルカリ処理低メチオンゼラチン150.1g、クエン酸30.29g、2.5M水酸化ナトリウム87.59g、及びPluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.26gからなる1.5L溶液を加え、3分間保持した。保持後、3.5M臭化ナトリウム58mLを4分かけて加え、その後2分間保持した。

【0071】その後0.50M硝酸銀溶液を10.4分かけて14.5mL/分から60mL/分に直線的に増加する流量で加えた。その後1分間保持した。その後0.5M硝酸銀溶液の直線的増加流量を15.8分かけて60.1mL/分から85.1mL/分に継続し、3.5M臭化ナトリウム溶液を約9.2~13.0mL/分加えて、一定の過剰のハロゲン化物レベルに維持した。その後、3.5M硝酸銀溶液を71.24分かけて12.4mL/分から67.5mL/分に直線的に増加する流量で加え、同時に3.5M臭化ナトリウム溶液を約12.9mLから68.8mL/分に上げて、過剰の

ハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、3.5 M硝酸銀添加を67.6 mL/分で13.72分間継続し、3.5 M臭化ナトリウムを添加して過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、10分保持し、ゼラチン35%を含有する水溶液272.7 g加えて溶解させた。

【0072】その後、20分かけて温度を40℃まで上げ、次いで3.674 M塩化ナトリウム溶液380.26 gを1分間保持している間に添加した。そして3.5 M硝酸銀を50 mL/分で3分間添加し、次に0.38 Mヨウ化カリウム溶液を30.5 mL/分で10分間添加した。3.5 g/Lのカリウムヘキサシアノルテネート溶液33.82 gを1分かけて加えた。その後1分かけて3.5 Mの硝酸銀を262.1 mL加えた。そして追加の塩化ナトリウムを添加し、この乳剤を洗浄して限外濾過で濃縮し、その後保存のために骨ゼラチン385 gを添加した。

【0073】得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD2.5 μm及び平均粒子厚0.122 μmを有した。この粒子集団は、粒子コーナー上の4つ以上形成された高塩化物エビタキシを有する(111)平板状粒子72%を含んでなっていた。総粒子集団の約50%は、6つのコーナーエビタキシ部位を有する(111)平板状粒子を含んでなっていた。エビタキシャル接合部の少なくとも50%に1つ以上の転位が見られた。

【0074】例E

この例は、有機部位ディレクターを用いずに、正常な析出中に形成される非常に均一な高塩臭物エビタキシャル堆積を導入する、銀量基準で1.2モル%のヨウ化物を有する大型の薄型臭化銀(111)平板状粒子の例である。この例では、エビタキシャル堆積は平板状粒子の主面の粒子コーナーにある。

【0075】18 Lの反応容器を、水5950 g、アルカリ処理低メチオニンゼラチン3.0 g(0.5 g/L)、臭化ナトリウム3.76 g(1.235 g/L)、Pluronic 31R1 界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.42 g(核生成において用いる総銀量に対して61.9質量%)、及び4.0 M硝酸18.5 gからなる水溶液で充たした。30℃で十分に攪拌しながら、0.35 M硝酸銀溶液14.3 mLと0.35 M臭化ナトリウム溶液14.3 mLとを1分かけて添加し、次いで30秒間保持した。保持後、1.679 M臭化ナトリウムを30秒かけて68.5 mL添加した。その後、温度を18分かけて60℃に上げた。保持後、アルカリ処理低メチオニンゼラチン100 g、及びPluronic 31R1 界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.10 gを含有する1.5 L溶液を加え、2分間保持した。そして2分保持している間に、2.5 M水酸化ナトリウム49.44 gを加えた。

【0076】保持後0.35 M硝酸銀溶液を15分かけて14.5 mL/分から57.1 mL/分に直線的に増加する流量で加え、0.35 M臭化ナトリウム溶液を用いて一定の過剰の臭化物を維持した。その後1.6 M硝酸銀溶液を70分かけて12.3 mL/分から69.9 mL/分に直線的に加速された流量で加え、1.679 M臭化ナトリウム溶液を用いて一定の過剰の臭化物を維持した。その後、1.6 M硝酸銀溶液を20分かけて69.9 mL/分の一定流量で加え、1.679 M臭化ナトリウム溶液を用いて、過剰の臭化物レベルをコントロールした。その後、10分保持し、ゼラチン35%を含有する水溶液272.7 g加えて溶解させた。

【0077】その後、20分かけて温度を40℃まで上げ、次いで3.674 M塩化ナトリウム溶液380.26 gを1分間保持している間に添加した。そして3.5 M硝酸銀を50 mL/分で3分間添加し、次に0.38 Mヨウ化カリウム溶液を25 mL/分で10分間添加した。3.5 g/Lのカリウムヘキサシアノルテネート溶液16.9 gを1分かけて加えた。その後30秒かけて3.5 Mの硝酸銀を262.1 mL加えた。そして追加の塩化ナトリウムを添加し、この乳剤を洗浄して限外濾過で濃縮し、その後保存のために骨ゼラチン385 gを添加した。

【0078】得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD3.6 μm及び平均粒子厚0.08 μmを有した。粒子集団の約75%が、粒子の主面の隣接する4つ以上の粒子コーナー位置に限定された高塩化物エビタキシを有する(111)平板状粒子を含んでなっていた。エビタキシャル接合部の少なくとも50%に近接して転位が見られた。

【0079】例F

この例は、粒子コーナーに限定された非常に均一な高塩化物エビタキシャル堆積を有する低分散度臭ヨウ化銀(111)平板状粒子の析出を具体的に説明する。ホスト粒子のヨウ化物(エビタキシ導入には頼らない)以外は、ヨウ化物を銀量基準で0.75%でホスト粒子形成後に加えて、洗浄又は増感プロセスの前の正常な析出中にエビタキシ堆積を導入する。有機部位ディレクターは用いなかった。

【0080】次のように変えた以外は例Dと同じようにこの乳剤を析出させた。0.5 M硝酸銀の初期流量を48 mL/分に減らした。0.7 Mヨウ化カリウム溶液の添加を、総ホスト銀の30%が導入された後開始して、総ホスト銀の52.5%が導入された後終了させて、銀量基準で10モル%の内部局在ヨウ化物濃度を形成した。また、0.38 Mヨウ化カリウム溶液の代わりに0.7 Mヨウ化カリウム溶液を添加して、エビタキシャル堆積を導入した。

【0081】得られたヨウ臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD3.08 μm及び平均粒子厚0.

10

20

30

40

50

152 μm を有した。粒子集団の約75%以上が、4つ以上の粒子コーナーに限定された高塩化物エビタキシを有する{111}平板状粒子を含んでなっていた。

【0082】例G

この例は、粒子コーナーに限定された非常に均一な高塩化物エビタキシ堆積を有する低分散度臭ヨウ化銀{111}平板状粒子の析出を具体的に説明する。ホスト粒子のヨウ化物(エビタキシ導入には頼らない)以外は、ヨウ化物を銀量基準で0.75%でホスト粒子形成後に加えて、洗浄又は増感プロセスの前の正常な析出中にエビタキシ堆積を導入する。有機部位ディレクターは用いなかった。

【0083】次のように変えた以外は例Dと同じようにこの乳剤を析出させた。0.5M硝酸銀の初期流量を48 mL/分に減らした。0.38Mヨウ化カリウム溶液を、銀量基準で2.65モル%の局在ヨウ化物濃度を生成する流量で第二及び第三成長セグメント(銀添加の5~90モル%)中に添加した。

【0084】得られたヨウ臭化銀{111}平板状粒子乳剤は平均粒子ECD1.5 μm 及び平均粒子厚0.294 μm を有した。平板状粒子集団の少なくとも50%が、4つ以上のホスト粒子コーナーに限定された高塩化物エビタキシを有する平板状粒子を含んでなっていた。

【0085】例H

この例は、ヨウ化銀リップマン粒子をホスト平板状粒子に導入するヨウ化物源として用いた点で例Gと異なる。次のように変えた以外は例Dと同じようにこの乳剤を析出させた。0.5M硝酸銀の初期流量を48 mL/分に減らした。第二及び第三成長セグメント(銀添加の5~90モル%)中に、ヨウ化銀リップマン乳剤の追加の流れを、銀量基準で2.65モル%の局在ヨウ化物濃度を生成する流量で添加した。

【0086】得られたヨウ臭化銀{111}平板状粒子乳剤は平均粒子ECD1.46 μm 及び平均粒子厚0. *

*312 μm を有した。平板状粒子集団の少なくとも50%が、4つ以上の粒子コーナーに限定された高塩化物エビタキシを有する粒子を含んでなっていた。

【0087】本発明の他の好ましい態様を請求項との関連において、次に記載する。

(態様1) 工程(1)で用意された乳剤が、分散媒体の銀0.1~1.5モル/Lを占める請求項1に記載の調製方法。

(態様2) 工程(d)~(h)をとおして維持されるpHが5~6の範囲である請求項1もしくは態様1に記載の調製方法。

(態様3) 前記ゼラチン解こう剤が、1g当たり少なくとも30 μmol のメチオニンを含有する請求項1、態様1又は態様2のいずれか一つに記載の調製方法。

【0088】(態様4) 工程(d)で加えるゼラチン解こう剤を、5~20g/Agモルの量で導入する請求項1もしくは態様1~3のいずれか一つに記載の調製方法。

(態様5) ヨウ化物イオンが粒子表面面積1 m^2 当たり $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの濃度で前記平板状粒子の主面に吸着される請求項1もしくは態様1~4のいずれか一つに記載の調製方法。

(態様6) 工程(h)で添加される銀イオンが、前記乳剤の総銀量の1モル当たり0.04~0.2モル/分の速度で添加される請求項1もしくは態様1~5のいずれか一つに記載の調製方法。

(態様7) 前記乳剤が、工程(d)~(h)の間20~60°Cの範囲の温度に維持される請求項1もしくは態様1~6のいずれか一つに記載の調製方法。

【0089】本発明をその好ましい特定の態様を引用して詳細に記載したが、本発明の精神及び範囲内で種々の変更及び改造が可能であることは、理解されるであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

識別記号

F I

G03C 1/035

テーマコード(参考)

B

(72)発明者 マーク アール. ミス

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14227,
チークトワガ, エッジブルック エステーツ 64

(72)発明者 ドナルド エル. ブラック

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, ハイタワー ウエイ 803